

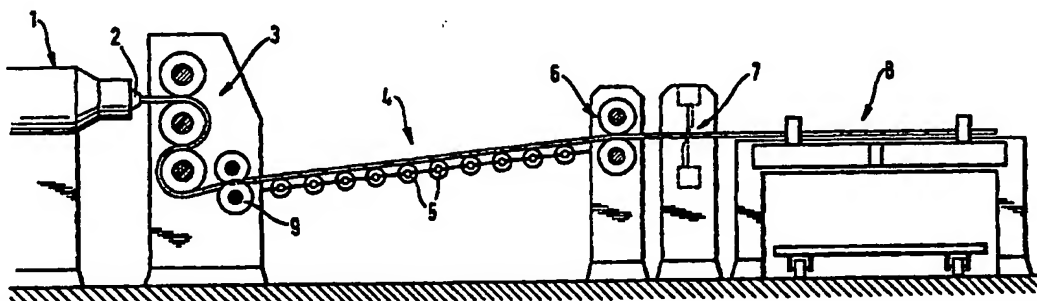


PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation⁶ : B29C 43/22, 47/88 // B29K 67:00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/38282 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. December 1996 (05.12.96)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/02174 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. Mai 1996 (21.05.96) (30) Prioritätsdaten: 195 19 579.5 29. Mai 1995 (29.05.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MURSCHALL, Ursula [DE/DE]; Im Bacchuswinkel 15, D-55283 Nierstein (DE). GAWRISCH, Wolfgang [DE/DE]; Am Dalberger 10, D-55296 Gau-Bischofsheim (DE). BRUNOW, Rainer [DE/DE]; Weingasse 5, D-65817 Eppstein (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>

(54) Title: **AMORPHOUS TRANSPARENT PLATE MADE OF CRYSTALLISABLE THERMOPLASTIC MATERIALS**

(54) Bezeichnung: **AMORPHE, TRANSPARENTE PLATTE AUS EINEM KRISTALLISIERBAREN THERMOPLAST**



(57) Abstract

An amorphous transparent plate with a thickness in a range from 1 to 20 mm contains as main component crystallisable thermoplastic materials. Its lustre, measured according to DIN 67530 (20° measurement angle) is higher than 130, its transparency to light, measured according to ASTM D 1003, is higher than 84 %, and its haze, measured according to ASTM D 1003, is lower than 15 %. Also disclosed are a process for manufacturing this plate and its use.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine transparente, amorphe Platte, mit einer Dicke im Bereich von 1 bis 20 mm, die als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten enthält, wobei der Oberflächenglanz, gemessen nach DIN 67530 (Meßwinkel 20°), größer als 130 ist, die Lichttransmission, gemessen nach ASTM D 1003, mehr als 84 % beträgt, und die Trübung der Platte, gemessen nach ASTM D 1003, weniger als 15 % beträgt, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung.

BEST AVAILABLE COPY

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Beschreibung

Amorphe, transparente Platte aus einem kristallisierbaren Thermoplast

Die Erfindung betrifft eine amorphe, transparente Platte aus einem kristallisierbaren Thermoplast, deren Dicke im Bereich von 1 bis 20 mm liegt. Die Platte zeichnet sich durch sehr gute optische und mechanische Eigenschaften aus. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Platte und ihre Verwendung.

Amorphe, transparente Platten mit einer Dicke zwischen 1 und 20 mm sind hinreichend bekannt. Diese flächigen Gebilde bestehen aus amorphen, nicht kristallisierbaren Thermoplasten. Typische Beispiele für derartige Thermoplaste, die zu Platten verarbeitet werden, sind z.B. Polyvinylchlorid (PVC), Polycarbonat (PC) und Polymethylmethacrylat (PMMA). Diese Halbzeuge werden auf sogenannten Extrusionsstraßen hergestellt (vgl. Polymer Werkstoffe, Band II, Technologie 1, S. 136, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984). Das Aufschmelzen des pulver- oder granulatformigen Rohstoffes erfolgt in einem Extruder. Die amorphen Thermoplaste sind nach der Extrusion infolge der mit abnehmender Temperatur stetig steigenden Viskosität leicht über Glättwerke oder andere Ausformwerkzeuge umzuformen. Amorphe Thermoplaste besitzen dann nach der Ausformung eine hinreichende Stabilität, d. h. eine hohe Viskosität, um im Kalibrierwerkzeug "von selbst zu stehen". Sie sind aber noch weich genug um sich vom Werkzeug formen zu lassen. Die Schmelzviskosität und Eigensteife von amorphen Thermoplasten ist im Kalibrierwerkzeug so hoch, daß das Halbzeug nicht vor dem Abkühlen im Kalibrierwerkzeug zusammenfällt. Bei leicht zersetzbaren Werkstoffen wie z. B. PVC sind bei der Extrusion besondere Verarbeitungshilfen, wie z. B. Verarbeitungsstabilisatoren gegen Zersetzung und Gleitmittel gegen zu hohe innere Reibung und damit unkontrollierbare Erwärmung notwendig. Äußere Gleitmittel sind erforderlich um das Hängenbleiben an Wänden und Walzen zu verhindern.

Bei der Verarbeitung von PMMA wird z. B. zwecks Feuchtigkeitsentzug ein Entgasungsextruder eingesetzt.

Bei der Herstellung von transparenten Platten aus amorphen Thermoplasten sind z. T. kostenintensive Additive erforderlich, die teilweise migrieren und zu Produktionsproblemen infolge von Ausdampfungen und zu Oberflächenbelägen auf dem Halbzeug führen können. PVC-Platten sind schwer oder nur mit speziellen Neutralisations- bzw. Elektrolyseverfahren recyklierbar. PC- und PMMA-Platten sind ebenfalls schlecht und nur unter Verlust oder extremer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften recyklierbar.

Neben diesen Nachteilen besitzen PMMA-Platten auch eine extrem schlechte Schlagzähigkeit und zersplittern bei Bruch oder mechanischer Belastung. Daneben sind PMMA-Platten leicht brennbar, so daß sie beispielsweise für Innenanwendungen und im Messebau nicht eingesetzt werden dürfen.

PMMA- und PC-Platten sind außerdem nicht kaltformbar. Beim Kaltformen zerbrechen PMMA-Platten in gefährliche Splitter. Beim Kaltformen von PC-Platten treten Haarrisse und Weißbruch auf.

In der EP-A-0 471 528 wird ein Verfahren zum Formen eines Gegenstandes aus einer Polyethylenterephthalat (PET)-Platte beschrieben. Die PET-Platte wird in einer Tiefziehform beidseitig in einem Temperaturbereich zwischen der Glasübergangstemperatur und der Schmelztemperatur wärmebehandelt. Die geformte PET-Platte wird aus der Form herausgenommen, wenn das Ausmaß der Kristallisation der geformten PET-Platte im Bereich von 25 bis 50 % liegt. Die in der EP-A-0 471 528 offenbarten PET-Platten haben eine Dicke von 1 bis 10 mm. Da der aus dieser PET-Platte hergestellte, tiefgezogene Formkörper teilkristallin und damit nicht mehr transparent ist und die Oberflächeneigenschaften des Formkörpers durch das Tiefziehverfahren, die dabei gegebenen Temperaturen und Formen bestimmt werden, ist es unwesentlich, welche optischen Eigenschaften (z. B. Glanz, Trübung und Lichttransmission) die eingesetzten PET-Platten besitzen. In der Regel sind die optischen Eigenschaften dieser Platten schlecht und optimierungsbedürftig.

In der US-A-3,496,143 wird das Vakuum-Tiefziehen einer 3 mm dicken PET-Platte, deren Kristallisation im Bereich von 5 bis 25 % liegen soll, beschrieben. Die Kristallinität des tiefgezogenen Formkörpers ist jedoch größer als 25 %. Auch an diese PET-Platten werden keine Anforderungen hinsichtlich der optischen Eigenschaften gestellt. Da die Kristallinität der eingesetzten Platten bereits zwischen 5 und 25 % liegt, sind diese Platten trüb und undurchsichtig.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine amorphe, transparente Platte mit einer Dicke von 1 bis 20 mm bereitzustellen, die sowohl gute mechanische als auch optische Eigenschaften aufweist.

Zu den guten optischen Eigenschaften zählt beispielsweise eine hohe Lichttransmission, ein hoher Oberflächenglanz, eine extrem niedrige Trübung sowie eine hohe Bildschärfe (Clarity).

Zu den guten mechanischen Eigenschaften zählt unter anderem eine hohe Schlagzähigkeit sowie eine hohe Bruchfestigkeit.

Darüber hinaus sollte die erfindungsgemäße Platte recyklierbar sein, insbesondere ohne Verlust der mechanischen Eigenschaften, sowie schwer brennbar, damit sie beispielsweise auch für Innenanwendungen und im Messebau eingesetzt werden kann.

Gelöst wird diese Aufgabe durch eine transparente, amorphe Platte mit einer Dicke im Bereich von 1 bis 20 mm, die als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten enthält, wobei der Oberflächenglanz, gemessen nach DIN 67530 (Meßwinkel 20 °), größer als 130, vorzugsweise größer als 140 ist, die Lichttransmission, gemessen nach ASTM D 1003 mehr als 84 %, vorzugsweise mehr als 86 % beträgt, und die Trübung der Platte, gemessen nach ASTM D 1003 weniger als 15 %, vorzugsweise weniger als 11 % beträgt.

Die transparente, amorphe Platte enthält als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten. Geeignete kristallisierbare bzw. teilkristalline

Thermoplaste sind beispielsweise Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Cycloolefin- und Cycloolefincopolymere, wobei Polyethylenterephthalat besonders bevorzugt ist.

Erfindungsgemäß versteht man unter kristallisierbarem Thermoplast

- kristallisierbare Homopolymere,
- kristallisierbare Copolymere,
- kristallisierbare Compounds,
- kristallisierbares Recyklat und
- andere Variationen von kristallisierbarem Thermoplast.

Unter amorpher Platte werden im Sinne der vorliegenden Erfindung solche Platten verstanden, die, obwohl der eingesetzte kristallisierbare Thermoplast vorzugsweise eine Kristallinität zwischen 25 und 65 % besitzt, nicht kristallin sind. Nicht kristallin, d. h. im wesentlichen amorph bedeutet, daß der Kristallinitätsgrad im allgemeinen unter 5 %, vorzugsweise unter 2 % liegt und besonders bevorzugt 0 % beträgt.

Im Fall von Polyethylenterephthalat tritt bei der Messung der Schlagzähigkeit a_n nach Charpy (gemessen nach ISO 179/1D) an der Platte vorzugsweise kein Bruch auf. Darüber hinaus liegt die Kerbschlagfestigkeit a_k nach Izod (gemessen nach ISO 180/1A) der Platte vorzugsweise im Bereich von 2,0 bis 8,0 kJ/m², besonders bevorzugt im Bereich von 4,0 bis 6,0 kJ/m².

Die Bildschärfe der Platte, die auch Clarity genannt wird, und unter einem Winkel kleiner als 2,5 ° ermittelt wird (ASTM D 1003), liegt vorzugsweise über 96 % und besonders bevorzugt über 97 %.

Polyethylenterephthalat-Polymere mit einem Kristallitschmelzpunkt T_m , gemessen mit DSC (Differential Scanning Calorimetry) mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 °C/min, von 220 °C bis 280 °C, vorzugsweise von 250 °C bis 270 °C, mit einem Kristallisationstemperaturbereich T_c zwischen 75 °C und 280 °C, einer Glasübergangstemperatur T_g zwischen 65 °C und 90 °C und mit einer Dichte, gemessen nach DIN 53479, von 1,30 bis 1,45 und

einer Kristallinität zwischen 5 % und 65 %, vorzugsweise 25 % und 65 %, stellen als Ausgangsmaterialien zur Herstellung der Platte bevorzugte Polymere dar.

Die Standardviskosität SV (DCE) des Polyethylenterephthalats, gemessen in Dichloressigsäure nach DIN 53728, liegt zwischen 800 und weniger als 1800, insbesondere zwischen 800 und 1400, vorzugsweise zwischen 950 und 1250 und besonders bevorzugt zwischen 1000 und 1200.

Die intrinsische Viskosität IV (DCE) berechnet sich wie folgt aus der Standardviskosität SV (DCE):

$$IV \text{ (DCE)} = 6,67 \cdot 10^{-4} \text{ SV (DCE)} + 0,118$$

Das Schüttgewicht, gemessen nach DIN 53466, liegt vorzugsweise zwischen 0,75 kg/dm³ und 1,0 kg/dm³, und besonders bevorzugt zwischen 0,80 kg/dm³ und 0,90 kg/dm³.

Die Polydispersität des Polyethylenterephthalats M_w/M_n gemessen mittels GPC liegt vorzugsweise zwischen 1,5 und 6,0 und besonders bevorzugt zwischen 2,0 und 3,5.

Daneben wurde völlig unerwartet eine gute Kaltformbarkeit ohne Bruch, ohne Haarrisse und/oder ohne Weißbruch festgestellt, so daß die erfindungsgemäße Platte ohne Temperatureinwirkung verformt und gebogen werden kann.

Darüber hinaus ergaben Messungen, daß die erfindungsgemäße Platte schwer brennbar und schwer entflammbar ist, so daß sie sich beispielsweise für Innenanwendungen und im Messebau eignet.

Desweiteren ist die erfindungsgemäße Platte ohne Umweltbelastung und ohne Verlust der mechanischen Eigenschaften problemlos recyklierbar, wodurch sie sich beispielsweise für die Verwendung als kurzlebige Werbeschilder oder anderer Werbeartikel eignet.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen, transparenten, amorphen Platte kann beispielsweise nach einem Extrusionsverfahren in einer Extrusionsstraße erfolgen.

Eine derartige Extrusionsstraße ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. Sie umfaßt im wesentlichen

- einen Extruder als Plastifizierungsanlage,
- eine Breitschlitzdüse als Werkzeug zum Ausformen,
- ein Glättwerk/Kalander als Kalibrierwerkzeug,
- ein Kühlbett und/oder eine Rollenbahn zur Nachkühlung,
- einen Walzenabzug,
- eine Trennsäge,
- eine Seitenschneideinrichtung, und gegebenenfalls
- eine Stapelvorrichtung

Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Platte wird im folgenden am Beispiel von Polyethylenterephthalat ausführlich beschrieben.

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Polyethylenterephthalat gegebenenfalls trocknet, dann im Extruder aufschmilzt, die Schmelze durch eine Düse ausformt und anschließend im Glättwerk kalibriert, glättet und kühlt, bevor man die Platte auf Maß bringt.

Die Trocknung des Polyethylenterephthalates vor der Extrusion erfolgt vorzugsweise für 4 bis 6 Stunden bei 160 bis 180 °C.

Das Polyethylenterephthalat wird danach im Extruder aufgeschmolzen. Vorzugsweise liegt die Temperatur der PET-Schmelze im Bereich von 250 bis 320 °C, wobei die Temperatur der Schmelze im wesentlichen sowohl durch die Temperatur des Extruders, als auch die Verweilzeit der Schmelze im Extruder eingestellt werden kann.

Die Schmelze verläßt den Extruder dann durch eine Düse. Diese Düse ist vorzugsweise eine Breitschlitzdüse.

Das vom Extruder aufgeschmolzene und von einer Breitschlitzdüse ausgeformte PET wird von Glättkalandерwalzen kalibriert, d. h. intensiv gekühlt und geglättet. Die Kalandерwalzen können beispielsweise in einer I-, F-, L- oder S-Form angeordnet sein (siehe Fig. 2).

Das PET-Material kann dann anschließend auf einer Rollenbahn nachgekühlt, seitlich auf Maß geschnitten, abgelängt und schließlich gestapelt werden.

Die Dicke der PET-Platte wird im wesentlichen vom Abzug, der am Ende der Kühlzone angeordnet ist, den mit ihm geschwindigkeitsmäßig gekoppelten Kühl- (Glätt-)Walzen und der Fördergeschwindigkeit des Extruders einerseits und dem Abstand der Walzen andererseits bestimmt.

Als Extruder können sowohl Einschnecken- als auch Zweisechneckenextruder eingesetzt werden.

Die Breitschlitzdüse besteht vorzugsweise aus dem zerlegbaren Werkzeugkörper, den Lippen und dem Staubalken zur Fließregulierung über die Breite. Dazu kann der Staubalken durch Zug- und Druckschrauben verbogen werden. Die Dickeneinstellung erfolgt durch Verstellen der Lippen. Wichtig ist es auf eine gleichmäßige Temperatur des PET und der Lippe zu achten, da sonst die PET-Schmelze durch die unterschiedlichen Fließwege verschieden dick ausfließt.

Das Kalibrierwerkzeug, d. h. der Glättkalandер gibt der PET-Schmelze die Form und die Abmessungen. Dies geschieht durch Einfrieren unterhalb der Glasübergangstemperatur mittels Abkühlung und Glätten. Verformt werden sollte in diesem Zustand nicht mehr, da sonst in diesem abgekühlten Zustand Oberflächenfehler entstehen würden. Aus diesem Grund werden die Kalandерwalzen vorzugsweise gemeinsam angetrieben. Die Temperatur der Kalandерwalzen muß zwecks Vermeidung des Anklebens der PET-Schmelze kleiner als die Kristallitschmelztemperatur sein. Die PET-Schmelze verläßt mit einer Temperatur von 240 bis 300 °C die Breitschlitzdüse. Die erste Glätt-Kühl-Walze

hat je nach Ausstoß und Plattendicke eine Temperatur zwischen 50 °C und 80 °C. Die zweite etwas kühlere Walze kühlt die zweite oder andere Oberfläche ab.

Um eine amorphe Platte mit einer Dicke von 1 mm bis 20 mm zu erhalten, ist es wesentlich, daß die Temperatur der ersten Glätt-Kühl-Walze zwischen 50 °C und 80 °C liegt.

Während die Kalibriereinrichtung die PET-Oberflächen möglichst glatt zum Einfrieren bringt und das Profil so weit abkühlt, daß es formsteif ist, senkt die Nachkühleinrichtung die Temperatur der PET-Platte auf nahezu Raumtemperatur ab. Die Nachkühlung kann auf einem Rollenbrett erfolgen. Die Geschwindigkeit des Abzugs sollte mit der Geschwindigkeit der Kalandervalzen genau abgestimmt sein, um Defekte und Dickenschwankungen zu vermeiden.

Als Zusatzeinrichtungen kann sich in der Extrusionsstraße zur Herstellung von Platten eine Trennsäge als Ablängeinrichtung, die Seitenbeschneidung, die Stapelanlage und eine Kontrollstelle befinden. Die Seiten- oder Randbeschneidung ist vorteilhaft, da die Dicke im Randbereich unter Umständen ungleichmäßig sein kann. An der Kontrollstelle werden Dicke und Optik der Platte gemessen.

Durch die überraschende Vielzahl ausgezeichneter Eigenschaften eignet sich die erfindungsgemäße, transparente und amorphe Platte hervorragend für eine Vielzahl verschiedener Verwendungen, beispielsweise für Innenraumverkleidung, für Messebau und Messeartikel, als Displays, für Schilder, für Schutzverglasung von Maschinen und Fahrzeugen, im Beleuchtungssektor, im Laden- und Regalbau, als Werbeartikel, als Menükartenständer und als Basketball-Zielbretter.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert, ohne dadurch beschränkt zu werden.

Die Messung der einzelnen Eigenschaften erfolgt dabei gemäß der folgenden Normen bzw. Verfahren.

Meßmethoden

Oberflächenglanz:

Der Oberflächenglanz wird bei einem Meßwinkel von 20 ° nach DIN 67530 gemessen.

Lichttransmission:

Unter der Lichttransmission ist das Verhältnis des insgesamt durchgelassenen Lichtes zur einfallenden Lichtmenge zu verstehen.

Die Lichttransmission wird mit dem Meßgerät "Hazegard plus" nach ASTM 1003 gemessen.

Trübung und Clarity:

Trübung ist der prozentuale Anteil des durchgelassenen Lichtes, der vom eingestrahnten Lichtbündel im Mittel um mehr als 2,5 ° abweicht. Die Bildschärfe wird unter einem Winkel kleiner als 2,5 ° ermittelt.

Die Trübung und die Clarity werden mit dem Meßgerät "Hazegard plus" nach ASTM 1003 gemessen.

Oberflächendefekte:

Die Oberflächendefekte werden visuell bestimmt.

Schlagzähigkeit a_n nach Charpy:

Diese Größe wird nach ISO 179/1D ermittelt.

Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod:

Die Kerschlagzähigkeit bzw. -festigkeit a_k nach Izod wird nach ISO 180/1A gemessen.

Dichte:

Die Dichte wird nach DIN 53479 bestimmt.

SV (DCE), IV (DCE):

Die Standardviskosität SV (DCE) wird angelehnt an DIN 53726 in Dichloressigsäure gemessen.

Die intrinsische Viskosität (IV) berechnet sich wie folgt aus der Standardviskosität (SV)

$$IV (DCE) = 6,67 \cdot 10^{-4} SV (DCE) + 0,118$$

Thermische Eigenschaften:

Die thermischen Eigenschaften wie Kristallitschmelzpunkt T_m , Kristallisationstemperaturbereich T_c , Nach-(Kalt-)Kristallisationstemperatur T_{CN} und Glasübergangstemperatur T_g werden mittels Differential Scanning Calorimetrie (DSC) bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 °C/min gemessen.

Molekulargewicht, Polydispersität:

Die Molekulargewichte M_w und M_n und die resultierende Polydispersität M_w/M_n werden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) gemessen.

In den nachstehenden Beispielen und Vergleichsbeispielen handelt es sich jeweils um einschichtige, transparente Platten unterschiedlicher Dicke, die auf der beschriebenen Extrusionsstraße hergestellt werden.

Beispiel 1:

Das Polyethylenterephthalat, aus dem die transparente Platte hergestellt wird, hat eine Standardviskosität SV (DCE) von 1010, was einer intrinsischen Viskosität IV (DCE) von 0,79 dl/g entspricht. Der Feuchtigkeitsgehalt liegt bei < 0,2 % und die Dichte (DIN 53479) bei 1,41 g/cm³. Die Kristallinität beträgt 59 %, wobei der Kristallitschmelzpunkt nach DSC-Messungen bei 258 °C liegt. Der Kristallisationstemperaturbereich T_c liegt zwischen 83 °C und 258 °C, wobei die Nachkristallisationstemperatur (auch Kaltkristallisationstemperatur) T_{CN} bei 144 °C liegt. Die Polydispersität M_w/M_n des Polyethylenterephthalat-Polymeren beträgt 2,14.

Die Glasübergangstemperatur liegt bei 83 °C.

Vor der Extrusion wird das Polyethylenterephthalat mit einer Kristallinität von 59 % 5 Stunden bei 170 °C in einem Trockner getrocknet und dann in einem Einschneckenextruder bei einer Extrusionstemperatur von 286 °C durch eine Breitschlitzdüse auf einen Glättkalandar dessen Walzen S-förmig angeordnet sind, extrudiert und zu einer 2 mm dicken Platte geglättet. Die erste Kalandarwalze hat eine Temperatur von 73 °C und die nachfolgenden Walzen haben jeweils eine Temperatur von 67 °C. Die Geschwindigkeit des Abzuges und der Kalandarwalzen liegt bei 6,5 m/min.

Im Anschluß an die Nachkühlung wird die transparente, 2 mm dicke PET-Platte mit Trennsägen an den Rändern gesäumt, abgelängt und gestapelt.

Die hergestellte transparente PET-Platte hat folgendes Eigenschaftsprofil:

- Dicke	:	2 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	200
(Meßwinkel 20 °) 2. Seite	:	198
- Lichttransmission	:	91 %
- Clarity (Klarheit)	:	100 %
- Trübung	:	1,5 %
- Oberflächendefekte pro m ² (Stippen, Orangenhaut, Blasen usw.)	:	keine
- Schlagzähigkeit a _n nach Charpy	:	kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a _k nach Izod	:	4,2 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	:	gut, keine Defekte
- Kristallinität	:	0 %
- Dichte	:	1,33 g/cm ³

Beispiel 2:

Analog Beispiel 1 wird eine transparente Platte hergestellt, wobei ein Polyethylenterephthalat eingesetzt wird, das folgende Eigenschaften aufweist:

12

SV (DCE)	:	1100
IV (DCE)	:	0,85 dl/g
Dichte	:	1,38 g/cm ³
Kristallinität	:	44 %
Kristallitschmelzpunkt T_m	:	245 °C
Kristallisationstemperaturbereich T_c	:	82 °C bis 245 °C
Nach-(Kalt-)Kristallisationstemperatur T_{CN}	:	152 °C
Polydispersität M_w/M_n	:	2,02
Glasübergangstemperatur	:	82 °C

Die Extrusionstemperatur liegt bei 280 °C. Die erste Kalandervalze hat eine Temperatur von 66 °C und die nachfolgenden Walzen haben eine Temperatur von 60 °C. Die Geschwindigkeit des Abzuges und der Kalandervalze liegt bei 2,9 m/min.

Die hergestellte transparente PET-Platte hat folgendes Eigenschaftsprofil:

- Dicke	:	6 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	172
(Meßwinkel 20 °) 2. Seite	:	170
- Lichttransmission	:	88,1 %
- Clarity (Klarheit)	:	99,6 %
- Trübung	:	2,6 %
- Oberflächendefekte pro m ² (Stippen, Orangenhaut, Blasen usw.)	:	keine
- Schlagzähigkeit a_n nach Charpy	:	kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod	:	4,8 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	:	gut, keine Defekte
- Kristallinität	:	0 %
- Dichte	:	1,33 g/cm ³

Beispiel 3:

Analog Beispiel 2 wird eine transparente Platte hergestellt. Die Extrusionstemperatur liegt bei 275 °C. Die erste Kalandrierwalze hat eine Temperatur von 57 °C und die nachfolgenden Walzen haben eine Temperatur von 50 °C. Die Geschwindigkeit des Abzuges und der Kalandrierwalze liegt bei 1,7 m/min.

Die hergestellte PET-Platte hat folgendes Eigenschaftsprofil:

- Dicke	:	10 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	163
(Meßwinkel 20 °) 2. Seite	:	161
- Lichttransmission	:	86,5 %
- Clarity (Klarheit)	:	99,2 %
- Trübung	:	4,95 %
- Oberflächendefekte pro m ²	:	keine
(Stippen, Orangenhaut, Blasen usw.)		
- Schlagzähigkeit a _n nach Charpy	:	kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a _k nach Izod	:	5,1 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	:	gut, keine Defekte
- Kristallinität	:	0,1 %
- Dichte	:	1,33 g/cm ³

Beispiel 4:

Analog Beispiel 3 wird eine transparente Platte hergestellt, wobei ein Polyethylenterephthalat eingesetzt wird, das folgende Eigenschaften aufweist:

SV (DCE)	:	1200
IV (DCE)	:	0,91 dl/g
Dichte	:	1,37 g/cm ³
Kristallinität	:	36 %
Kristallitschmelzpunkt T _m	:	242 °C
Kristallisationstemperaturbereich T _c	:	82 °C bis 242 °C
Nach-(Kalt-)Kristallisationstemperatur T _{CN}	:	157 °C

Polydispersität M_w/M_n	:	2,2
Glasübergangstemperatur	:	82 °C

Die Extrusionstemperatur liegt bei 274 °C. Die erste Kalandervalze hat eine Temperatur von 50 °C und die nachfolgenden Walzen haben eine Temperatur von 45 °C. Die Geschwindigkeit des Abzuges und der Kalandervalzen liegt bei 1,2 m/min.

Die hergestellte transparente PET-Platte hat folgendes Eigenschaftsprofil:

- Dicke	:	15 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	144
(Meßwinkel 20 °) 2. Seite	:	138
- Lichttransmission	:	86,4 %
- Clarity (Klarheit)	:	97,4 %
- Trübung	:	10,5 %
- Oberflächendefekte pro m ²	:	keine

(Stippen, Orangenhaut, Blasen usw.)

- Schlagzähigkeit a_n nach Charpy	:	kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod	:	5,1 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	:	gut, keine Defekte
- Kristallinität	:	0,1 %
- Dichte	:	1,33 g/cm ³

Beispiel 5:

Analog Beispiel 2 wird eine transparente Platte hergestellt. 70 %

Polyethylenterephthalat aus Beispiel 2 werden mit 30 % Recyklat aus diesem Polyethylenterephthalat abgemischt.

Die hergestellte transparente PET-Platte hat folgendes Eigenschaftsprofil:

- Dicke	:	6 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	168

15

(Meßwinkel 20 °) 2. Seite	:	166
- Lichttransmission	:	88,0 %
- Clarity (Klarheit)	:	99,4 %
- Trübung	:	3,2 %
- Oberflächendefekte pro m ² (Stippen, Orangenhaut, Blasen usw.)	:	keine
- Schlagzähigkeit a _n nach Charpy	:	kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a _k nach Izod	:	4,7 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	:	gut, keine Defekte
- Kristallinität	:	0 %
- Dichte	:	1,33 g/cm ³

Vergleichsbeispiel 1:

Analog Beispiel 1 wird eine transparente Platte hergestellt. Das eingesetzte Polyethylenterephthalat hat eine Standardviskosität SV (DCE) von 760, was einer intrinsischen Viskosität IV (DCE) von 0,62 dl/g entspricht. Die übrigen Eigenschaften sind im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den Eigenschaften des Polyethylenterephthalats aus Beispiel 1 identisch. Die Verfahrensparameter und die Temperatur wurden wie in Beispiel 1 gewählt. Infolge der niedrigen Viskosität ist keine Plattenherstellung möglich. Die Schmelzstabilität ist ungenügend, so daß die Schmelze vor dem Abkühlen auf den Kalandervalzen zusammenfällt.

Vergleichsbeispiel 2:

Analog Beispiel 2 wird eine transparente Platte hergestellt, wobei auch das Polyethylenterephthalat aus Beispiel 2 eingesetzt wird. Die erste Kalandervalze hat eine Temperatur von 83 °C und die nachfolgenden Walzen haben jeweils eine Temperatur von 77 °C.

Die hergestellte Platte ist extrem trüb. Die Lichttransmission, die Clarity und der Glanz sind deutlich reduziert. Die Platte zeigt Oberflächendefekte und Strukturen. Die Optik ist für eine transparente Anwendung unakzeptabel.

Die hergestellte Platte hat folgendes Eigenschaftsprofil:

- Dicke	:	6 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	95
(Meßwinkel 20 °) 2. Seite	:	93
- Lichttransmission	:	74 %
- Clarity (Klarheit)	:	90 %
- Trübung	:	52 %
- Oberflächendefekte pro m ² (Stippen, Orangenhaut, Blasen usw.)	:	Blasen, Orangenhaut
- Schlagzähigkeit a _n nach Charpy	:	kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a _k nach Izod	:	5,0 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	:	gut
- Kristallinität	:	ca. 8 %
- Dichte	:	1,34 g/cm ³

Patentansprüche:

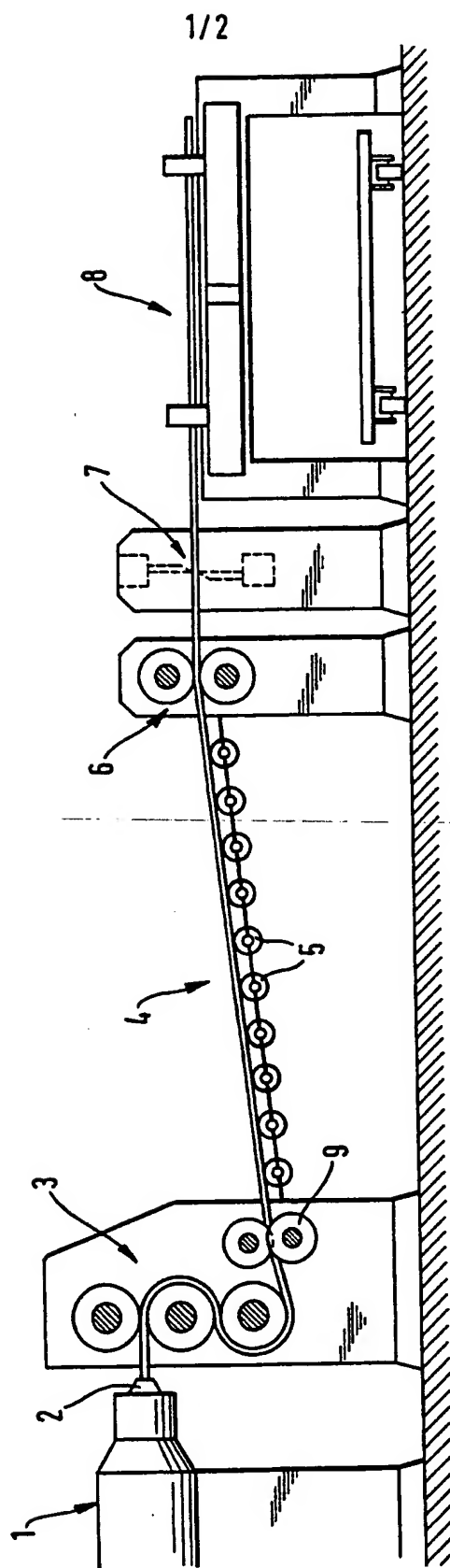
1. Transparente, amorphe Platte, mit einer Dicke im Bereich von 1 bis 20 mm, die als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten enthält, wobei der Oberflächenglanz, gemessen nach DIN 67530 (Meßwinkel 20 °), größer als 130 ist, die Lichttransmission, gemessen nach ASTM D 1003, mehr als 84 % beträgt, und die Trübung der Platte, gemessen nach ASTM D 1003, weniger als 15 % beträgt.
2. Platte gemäß Anspruch 1, wobei der kristallisierbare Thermoplast ausgewählt ist unter Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, ein Cycloolefin- und ein Cycloolefincopolymer verwendet wird.
3. Platte gemäß Anspruch 2, wobei als kristallisierbarer Thermoplast Polyethylenterephthalat verwendet wird.
4. Platte gemäß Anspruch 3, wobei das Polyethylenterephthalat, Polyethylenterephthalat-Recyklat enthält.
5. Platte gemäß Anspruch 3 oder 4, wobei bei der Messung der Schlagzähigkeit a_n nach Charpy, gemessen nach ISO 179/1D kein Bruch auftritt.
6. Platte gemäß einem der Ansprüche 3 bis 5, wobei die Kerbschlagfestigkeit a_k nach Izod, gemessen nach ISO 180/1A im Bereich von 2,0 bis 8,0 kJ/m² liegt.
7. Platte gemäß einem der Ansprüche 3 bis 6, wobei die Bildschärfe, gemessen nach ASTM D 1003 unter einem Winkel kleiner als 2,5 °, über 96 % liegt.

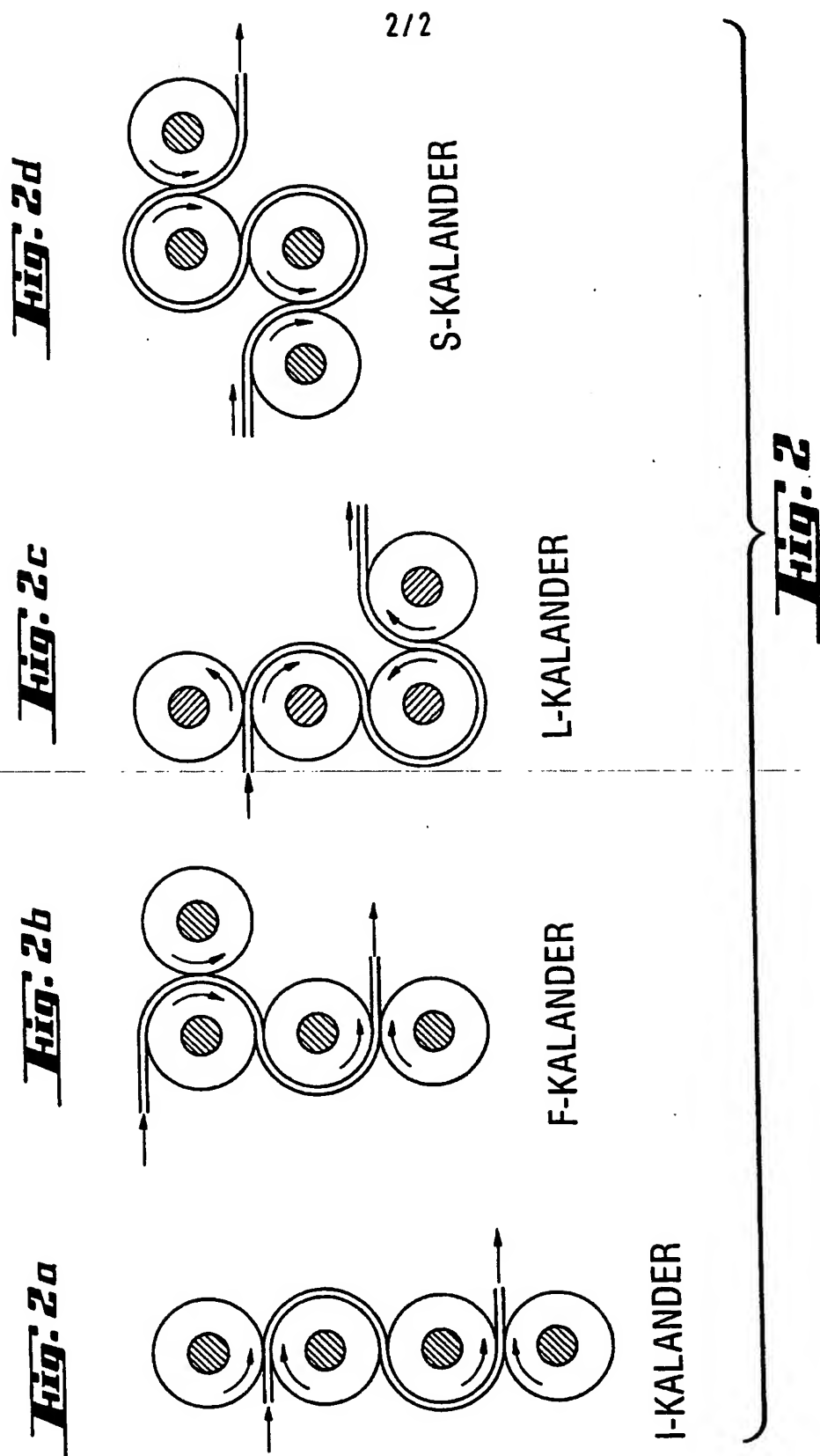
8. Platte gemäß einem der Ansprüche 3 bis 7, wobei das Polyethylenterephthalat einen Kristallitschmelzpunkt, gemessen durch DSC mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 °C/min., im Bereich von 220 ° bis 280 °C aufweist.
9. Platte gemäß einem der Ansprüche 3 bis 8, wobei das Polyethylenterephthalat eine Kristallisationstemperatur, gemessen durch DSC mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 °C/min., im Bereich von 75 ° bis 280 °C aufweist.
10. Platte gemäß einem der Ansprüche 3 bis 9, wobei das eingesetzte Polyethylenterephthalat eine Kristallinität aufweist, die im Bereich von 5 bis 65 % liegt.
11. Platte gemäß einem der Ansprüche 3 bis 10, wobei das eingesetzte Polyethylenterephthalat eine Standardviskosität SV (DCE), gemessen in Dichloressigsäure nach DIN 53728, aufweist, die im Bereich von 800 bis weniger 1800 liegt.
12. Platte gemäß Anspruch 11, wobei das eingesetzte Polyethylenterephthalat eine Standardviskosität SV (DCE), gemessen in Dichloressigsäure nach DIN 53728, aufweist, die im Bereich von 800 bis 1400 liegt.
13. Platte gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei die Platte einen Kristallinitätsgrad von weniger als 5 % hat.
14. Verfahren zur Herstellung einer transparenten, amorphen Platte gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, das die folgenden Schritte umfaßt:
Aufschmelzen des kristallisierbaren Thermoplasten im Extruder,
Ausformen der Schmelze durch eine Düse, und anschließend im Glättwerk,

Kalibrieren, Glätten und Kühlen mit mindestens zwei Walzen, bevor die Platte auf Maß gebracht wird, wobei die erste Walze des Glättwerkes eine Temperatur aufweist, die im Bereich von 50 bis 80 °C liegt.

15. Verfahren gemäß Anspruch 14, wobei der kristallisierbare Thermoplast vor dem Aufschmelzen getrocknet wird.
 16. Verfahren gemäß Anspruch 14 oder 15, wobei der kristallisierbare Thermoplast Polyethylenterephthalat ist.
 17. Verfahren gemäß Anspruch 16, wobei das Polyethylenterephthalat vor der Extrusion für 4 bis 6 Stunden bei 160 bis 180 °C getrocknet wird.
 18. Verfahren gemäß Anspruch 16 oder 17, wobei die Temperatur der PET-Schmelze im Bereich von 250 bis 320 °C liegt.
 19. Verwendung einer transparenten, amorphen Platte gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 für Innenanwendungen und im Messebau.
-

Fig. 1





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/02174

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B29C43/22 B29C47/88 //B29K67:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B29C B29D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,4 230 656 (AMIN SURENDRA A ET AL) 28 October 1980 see column 3, line 58 - column 4, line 57; table 2	1,14
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 074 (M-1366), 15 February 1993 & JP,A,04 275125 (DAINIPPON PRINTING CO LTD), 30 September 1992, see abstract --- -/--	1,14

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 August 1996

Date of mailing of the international search report

02-09.1996

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Attalla, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/EP 96/02174

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>KUNSTSTOFFE, vol. 80, no. 1, 1 January 1990, pages 21-25, XP000161515 MUELLER W ET AL: "IN-LINE-HERSTELLUNG VON PLATTEN UND FOLIEN" see page 25, right-hand column, line 13 - line 20 -----</p>	1,14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int.	ional Application No
------	----------------------

PCT/EP 96/02174

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4230656	28-10-80	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/02174

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B29C43/22 B29C47/88 //B29K67:00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 B29C B29D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,4 230 656 (AMIN SURENDRA A ET AL) 28.Oktober 1980 siehe Spalte 3, Zeile 58 - Spalte 4, Zeile 57; Tabelle 2	1,14
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 074 (M-1366), 15.Februar 1993 & JP,A,04 275125 (DAINIPPON PRINTING CO LTD), 30.September 1992, siehe Zusammenfassung --- -/--	1,14

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22.August 1996

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02-09.1996

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Attalla, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/02174

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>KUNSTSTOFFE, Bd. 80, Nr. 1, 1. Januar 1990, Seiten 21-25, XP000161515 MUELLER W ET AL: "IN-LINE-HERSTELLUNG VON PLATTEN UND FOLIEN" siehe Seite 25, rechte Spalte, Zeile 13 - Zeile 20</p> <p>-----</p>	1,14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02174

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-4230656	28-10-80	KEINE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)